BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

STYROLEN-DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI

HOCHLÖBL. PHILOSOPHISCHER FACULTÄT ZU MARBURG

EINGEREICHT VON

ARNO NAGEL

AUS MÜLHEIM A. D. R.

MARBURG.

1880.

Vor der Besprechung des eigentlichen Gegenstandes mag es gestattet sein, in kurzen Zügen eine Geschichte der, die Synthese des Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Styrolens, betreffenden Versuche zu geben.

Die Zeit liegt verhältnissmässig noch nicht weit zurück, wo der Name „Kohlenwasserstoff“ eigentlich nur zwei Körpern gegeben wurde: dem schon länger bekannten Methan oder Sumpfgas und dem, von holländischen Chemikern zuerst näher untersuchten Aethylen; das erstere ward als „leichter“, das andere als „schwerer“ Kohlenwasserstoff bezeichnet. Der ausserordentlich schnelle Fortschritt in der Kunst der chemischen Synthese, wie ihn die classischen Arbeiten Berthelot's hervorriefen, brachte hierin eine grosse und dauernde Aenderung hervor. Statt wie bisher einen bevorzugten Platz einzunehmen, sind die beiden Körper nur Glieder einer grossen Gruppe geworden, deren weitere Ausdehnung scheinbar unbegrenzt ist.

Mögen einige der theoretisch interessantesten von Berthelot und Anderen angegebenen Methoden zur Synthese von Kohlenwasserstoffen hier Platz finden.

Unmittelbar aus den beiden Elementen unter dem Einflusse des elektrischen Flammbogens entsteht, wie Berthelot fand, das Acetylen C_2H_2. Durch Polymerisirung lässt sich dasselbe, wie weiter unten angegeben, in Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe verwandeln, durch Hydrogenisirung kann man dagegen leichtzum Aethylen, Aethan und Methan (Sumpfgas) gelangen, Körpern, die zum Aufbau einer grossen Zahl der mannigfachsten Verbindungen dienen können. Für

das Methan speciell existiren noch zwei interessante Darstellungsweisen, die wir ebenfalls Berthelot verdanken: eine, welche auf der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Tetrachlorkohlenstoff (direct aus C und Cl zu erhalten) beruht:

$$C Cl_4 + 4 H_2 = C H_4 + 4 H Cl$$

und eine zweite, die die schwefelentziehende Kraft einiger Metalle, wie des Kupfers, auf ein Gemenge von H_2S und CS_2 in der Hitze benutzt:

$$CS_2 + 2 H_2S + 4 Cu_2 = C H_4 + 4 Cu_2S.$$

Die umfassendste Anwendung zur Synthese erfährt aber das Acetylen, dessen Darstellung auf dem, von Berthelot[1]) angegebenen Wege bereits besprochen ist. Beiläufig mag noch erwähnt werden, dass auch Wöhler eine Acetylen-Synthese kennen gelehrt hat, die auf der Zersetzung eines von ihm entdeckten Calciumcarburetes durch Wasser beruht, also analog der Reaction bei der Bildung des Phosphorwasserstoffs aus Phosphorcalcium verläuft.

Unter dem Einflusse der dunkeln Rothglut liefert das Acetylen Styrol, entweder durch directe Condensation von 4 Molekülen: $4 C_2H_2 = C_8H_8$[2]), oder durch Combination mit dampfförmigem Benzol:

$$C_2H_2 + C_6H_6 = C_8H_8.$$

Auch eine Mischung der Dämpfe von Diphenyl und Aethylen ergiebt neben Benzol Styrolen:

$$C_{12}H_{10} + C_2H_4 = C_6H_6 + C_8H_8.$$

Toluol liefert es in 2 Phasen:

$$\left\{\begin{array}{l} 2 C_6H_5 . C H_3 = 2 C_6H_6 + C_2H_2 + H_2 \\ C_6H_6 + C_2H_2 = C_8H_8. \end{array}\right.$$

Berthelot weist[3]) weiter darauf hin, ein wie verschiedenes Verhalten isomere Kohlenwasserstoffe in der Hitze zeigen: während Aethylbenzol unter Wasserstoffabgabe be-

---

[1]) Annales de chimie et de physique 3. serie **67**, 64.
[2]) Ann. de chim. et de phys. 4. serie **12**, 52.
[3]) Comptes rendus **67**, 328.

deutende Mengen Styrol erzeugt, lassen sich aus Xylol nur Spuren desselben gewinnen.

Diese und ähnliche Vorgänge verlaufen natürlich in den meisten Fällen nicht ohne zahlreiche Nebenreactionen, die, sobald der Vorgang im geschlossenen Raume, bei constantem Volumen stattfindet, einen gewissen Gleichgewichtszustand zwischen erzeugter und zersetzter Substanz hervorbringen, der mit jeder Temperaturveränderung um ein Grösseres oder Geringeres schwankt.

Mit Berthelot's Arbeiten ist indessen die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe synthetisch zu erhalten, keineswegs erschöpft. Eine von Wurtz[1]) schon vor längerer Zeit (1855) entdeckte Methode beruht in dem Aufeinanderwirken zweier Alkyljodide der Methanreihe bei Gegenwart von metallischem Natrium. Der Verlauf der Reaction ist ein sehr einfacher, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich:

$$CH_3J + C_2H_5J + Na_2 = C_3H_8 + 2\,NaJ.$$

Dieselbe Methode ward später von Fittig[2]) in Gemeinschaft mit Tollens zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe verwendet; so haben diese Forscher die verschiedenen Benzolkohlenwasserstoffe durch Vereinigung von Radicalen der Fettkohlenwasserstoffe mit ein- oder mehrwerthigen Benzolresten erhalten:

$$C_6H_5 . Br + CH_3J + Na_2 = NaJ + NaBr + C_7H_8.$$

In neuerer Zeit hat dann Zincke[3]) eine Methode angegeben, die auf der Einwirkung des Benzylchlorides auf Benzolhomologe bei Gegenwart von pulverförmigem Kupfer, Zink oder Eisen basirt. Dabei bildet sich ausser dem Kohlenwasserstoffe das Chlorür des betr. Metalles und freie Salzsäure. Zincke hat auf diese Weise ein Diphenylmethan resp.

---

[1]) Ann. de chim. et de phs. 3. ser. **44**, 275.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. **81**, 303.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 298; **5**, 683.

Benzylbenzol aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub, ein Benzyltoluol bei Anwendung von Toluol erhalten:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5CH_2C_6H_5 + HCl.$$

Fettkohlenwasserstoffe nehmen an der Reaction keinen Antheil.

Eine bedeutende Erweiterung erfuhr die Zincke'sche Methode durch Friedel's[1]) Arbeiten. Derselbe ersetzte zuerst das Zink durch Aluminium und fand, dass im letzteren Falle die Reaction einen weit günstigeren Verlauf nahm, dass ausserdem auf diesem Wege auch Chloride mit mehrern Cl-Atomen gezwungen werden können, ihr Halogen gegen organische Radicale auszutauschen. So sind Kohlenwasserstoffe wie Hexamethylbenzol und Triphenylmethan dargestellt worden:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl.$$

Es genügt hierbei eine kleine Menge Chloraluminium zur Einleitung und Vollendung der Reaction und scheint der Vorgang auf den ersten Blick — da das Aluminiumchlorid seiner Menge nach constant bleibt — ein sogenannter katalytischer zu sein. Friedel hat jedoch eine einleuchtendere Erklärung gegeben und durch Experimente gestützt. Nach ihm verläuft die Reaction in 2 Phasen: zuerst bildet sich ein metallorganischer Körper:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = Al_2Cl_5 . C_6H_5 + HCl,$$

der dann sich weiter umsetzt:

$$CHCl_3 + 3Al_2Cl_5 . C_6H_5 = 3Al_2Cl_6 + CH(C_6H_5)_3,$$

worauf das regenerirte Al_2Cl_6 auf's Neue einwirkt.

Auch bei der Zincke'schen Reaction sind nach Friedel 2 Phasen zu unterscheiden: in der ersten entsteht aus Benzylchlorid und Zink das Chlorid des letztern, in der zweiten wirkt dieses dem Chloraluminium analog ein.

Zunächst von vorwiegend theoretischem Interesse werden einige der angeführten Methoden dadurch besonders anziehend,

[1]) Revue scientifique de la France et de l'étranger **35**, 820.

dass sie Körper darzustellen gestatten, denen wir in der Natur, namentlich der organischen, wieder begegnen. Dahin zählen das in den Kohlenflözen und Sümpfen sich erzeugende Methan, das im ätherischen Oele einiger Pflanzen sich findende Cymol, endlich auch das Styrolen, welches im verdickten Safte einiger kleinasiatischer Gewächse, so des Styrax off. u. a., dem Storax vorkommt, und die Veranlassung zu mehrern ausführlichen Untersuchungen über diesen Körper gewesen ist.

Von den ältesten Arbeiten ist nicht viel zu erwähnen. Bouillon Lagrange constatirt im Storax das Vorkommen einer krystallisirten Säure, die er als Benzoësäure anspricht. Bonastre macht ungefähr um dieselbe Zeit die Beobachtung, dass aus dem flüssigen Storax eine krystallinische Substanz sich ausziehen lässt, die von ihm zuerst für eine Säure gehalten, später, da er eine saure Reaction nicht nachzuweisen vermochte, für einen indifferenten Körper erklärt und mit dem Namen Styracin belegt wurde.

Zum ersten Male begegnet man dem Namen Styrol in der ausführlichen Abhandlung E. Simon's[1]). Derselbe beschreibt das durch Destillation mit Wasserdämpfen von ihm erhaltene Storaxöl und giebt die Zusammensetzung desselben an. Auch finden sich bei ihm Analysen des Styracins, ohne dass er indess versucht hätte, die Constitution der untersuchten Körper aufzuklären. Er macht schon die Beobachtung, dass beim Rectificiren des Styroles die Temperatur längere Zeit hindurch constant 145° bleibt, dass sie dann aber sich plötzlich rasch erhöht, und die jetzt zähe Masse beim Erkalten starr wird, eine Erscheinung, deren Erklärung von Blyth u. Hofmann gegeben wurde. Diese Chemiker geben[2]) eine ausführliche Beschreibung der Styrolendarstellung aus dem Storax; sie bestätigen zum grössten Theile die Simon'schen Versuche und geben genaue Analysen für das Styrol. Ausserdem beschrei-

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. **31**, 265.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. **57**, 293.

ben sie mehrere neue Derivate desselben, so ein Nitrosubstitut der Formel $C_8H_7(NO_2)$, das sie durch Schwefelammonium in eine Base dieser Zusammensetzung C_8H_9N zu verwandeln bemüht waren, allerdings ohne den gewünschten Erfolg. Ferner stellen sie Chlor- und Brom-Additionsproducte dar, und überzeugten sich, dass der Chlorkörper beim Erhitzen sich zersetzt und eine neue ölige Substanz bildet, für welche sie, als die wahrscheinlichste, die Formel C_8H_7Cl annahmen.

Eine sehr eingehende Untersuchung erfährt der oben schon erwähnte feste Destillationsrückstand. Zuerst in dem Glauben befangen, dass derselbe durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes, durch eine Art Verharzung sich gebildet habe, eine Anschauung, die übrigens auch Simon in der Bezeichnung des Körpers als Styroloxyd zum Ausdruck brachte, konnten sie sich doch bald von dem Irrigen dieser Art der Auffassung überzeugen.

Styrol, das längere Zeit hindurch in einer Sauerstoffatmosphäre sich befand, zeigte nicht die geringste Aenderung in Farbe und Zusammensetzung. Sie gelangten zu dem Schlusse, dass nur eine molekulare Umlagerung oder Verdichtung die Ursache des Festwerdens sein könne, und gaben der Substanz dementsprechend den Namen Metastyrol. Nach Besprechung des Umstandes, dass auch das Licht an der Umwandlung betheiligt sein müsse, da im Dunkeln aufbewahrtes Styrol sich nicht verändere, beweisen sie, dass die Wärme, wie sie die Polymerisation herbeigeführt habe, bei weiterer Einwirkung auch im Stande sei, diesen Zustand aufzuheben und gewöhnliches Styrol zu regeneriren. Sie zeigen, dass auch Metastyrol ein nitrirtes Substitutionsproduct bildet. Die Untersuchung der beiden Forscher gipfelt in der Frage, ob das von ihnen wie von Simon durch trockne Destillation der Zimmtsäure mit Kalk erhaltne Oel mit dem Styrol vollkommen identisch sei, da auf beide dieselbe Formel passt. Obgleich sich ihnen ein, wie es schien, augenfälliger Unterschied darin bot, dass das Zimmtsäure-Oel nicht wie das andere beim Er-

hitzen zu Metastyrol wurde, so lassen doch Hofmann und Blyth die Frage noch unentschieden, in Erwägung, dass das Zimmtsäureproduct noch andere, schwer zu trennende Körper, durch Nebenreactionen entstanden, enthalten müsse.

Streben diese und die meisten spätern Arbeiten, vorwiegend die rein chemische Seite der Untersuchung zu erschöpfen, so wenden andere sich mehr der physicalischen, den optischen Eigenschaften des Styrolens zu. Auch hier treffen wir zuerst wieder auf Berthelot's Namen.

Während Kopp das aus der Zimmtsäure erhaltne Styrol mit dem natürlichen für vollkommen erklärt hatte, wies Berthelot[1]) auf den Unterschied in physicalischer Beziehung hin: das synthetisch erhaltne Styrol ist optisch inactiv, während das andere die Polarisationsebne zu drehen vermag.

Neuerdings hat indessen van't Hoff[2]) nachgewiesen, dass die circularpolarisirende Kraft nicht eine, dem Styrolen selbst zukommende Eigenschaft sein kann, schon deshalb, weil ihre Intensität ausserordentlich schwankend ist. Dann ist es ihm aber auch gelungen, aus der ursprünglichen Flüssigkeit einen stärker polarisirenden Körper auszusondern, der sich als sauerstoffhaltig erwies und in seiner Zusammensetzung den Formeln $C_{10} H_{16} O$ und $C_{10} H_{18} O$ am nächsten kommt.

Noch muss bemerkt werden, dass Berthelot[3]) ebenfalls ein Polymeres des Styroles erhalten zu haben angiebt, mit Hülfe der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Styrolen, das indess mit dem Metastyrol nicht identisch sein soll, da es erst über 300° destillire.

Auf nicht pyrogenem Wege hat Berthelot das Styrolen durch Einwirkung des Bromäthylbenzols auf Natrium erhalten.

---

[1]) Comp. rend. **63**, 518.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 5.
[3]) Bulletin de la societé chimique **5**, 295.

Seine Auffassung der Constitution von Styrolenverbindungen spiegelt sich in folgenden Vergleichungen:

Styrolen $C_2H_3(C_6H_5)$	Aethylen $C_2H_3(H)$
Styrolbromid $C_2H_3(C_6H_5)Br_2$	Aethylenbromid $C_2H_3(H)Br_2$
Styrolhydrür $C_2H_3(C_6H_5)H_2$	Aethan $C_2H_3(H)H_2$

Hier sei noch einer kleinern Abhandlung von Erlenmeyer[1]) Erwähnung gethan. Derselbe beschreibt einen, von ihm aus Zimmtsäure mit Hülfe von Bromwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure erhaltnen Kohlenwasserstoff, dem er die Formel $C_{16}H_{16}$ beilegt, ihn dem entsprechend als Distyrol bezeichnet. Der Körper soll, dem gewöhnlichen Styrol unähnlich, einer weitern Polymerisation nicht fähig sein.

Eine neuere Untersuchung über Styrol-Abkömmlinge besitzen wir in einer Abhandlung von C. Glaser[2]). Er giebt eine Modificirung des Hofmann'schen Verfahrens zur Bereitung des Brom-Additionskörpers, sodann ein zweckmässiges Verfahren zur Darstellung des Monobromides. Sodann zeigt er, dass zwei Isomere der Halogenverbindung C_8H_7Cl möglich sind und giebt auch einen, schon rein äusserlichen Unterschied an: die, das Halogen in dieser Weise $C_6H_5 . CH . CHBr$ gebunden enthaltenden Verbindungen besitzen den für viele Chloride und Bromide charakteristischen stechenden Geruch, die andere Gruppe $C_6H_5 . CBr : CH_2$ einen angenehm hyazinthartigen. Chemisch unterscheiden sie sich so, dass das erstere der Isomeren sein Halogen meist sehr leicht austauscht, das zweite es fest gebunden enthält. Den Beweis, dass der erstern Art die angegebne Stellung des Br und Cl zugeschrieben werden muss, findet Glaser in der Thatsache, dass sie, mit Natrium und Kohlensäure behandelt, Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) liefert:

$$C_6H_5 . CH . CHBr + 2\,Na + CO_2 = C_6H_5 . CH : CH\,CO_2Na + NaBr.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **135**, 122.
[2]) Ann. d. Chem. u Pharm. **154**, 163.

Mit Hülfe von alkoholischem Kali bei etwa 120° führt Glaser dies α-Monobromstyrol in ein neues Hydrocarbon, das Phenylacetylen, über, welches, nach ihm, zum Acetylen in demselben Verhältniss steht, wie Styrol zum Aethylen.

Die von Berthelot gegebene Auffassung des Styrolens als eines Phenyläthylens resp. Vinylbenzols musste den Gedanken nahe legen, auf dem von Fittig mit so gutem Erfolg beschrittnen Wege die Synthese des Styrols in dieser Weise zu versuchen:

$$C_6H_5Br + C_2H_3Br + 2Na = C_6H_5 . C_2H_3 + 2NaBr.$$

So hat es, aber ohne den gehofften Erfolg, E. Fuchs[1]) versucht, später mit ebensowenig Glück H. Brunner[2]) und R. Brandenburg durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Monobrombenzol und Chloräthylenchlorid mit einem Ueberschuss vom Natrium. Im letztgenannten Falle constatirten die beiden Beobachter, dass das Monobrombenzol in Diphenyl übergeführt wurde, während der grössere Theil des Chloräthylenchlorids sich polymerisirte, ein anderer sich unter Bildung von Chlornatrium in Acetylen, Aethylen und Dichloräthylen umwandelte.

Lässt sich somit, wie es scheint, in den Benzolkern eine Vinylgruppe nicht einführen, weil sie selber sehr leicht während der Reaction zerfällt, so ist doch indirect eine Substitution möglich, wie dies Radziszewzki[3]) zuerst dargethan hat: Aethylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5$ in der Wärme mit Brom behandelt, verliert 2H und tauscht 2Br dafür ein, so dass Bromwasserstoff und Styrolbromid im Sinne folgender Gleichung entstehen:

$$C_6H_5 . C_2H_5 + 4Br = C_6H_5 . C_2H_3Br_2 + 2HBr.$$

Es liegt uns nun noch ob. der Versuche zu gedenken, die in neuerer Zeit von Th. Zincke[4]) und Wachendorff

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 765.
[2]) Daselbst **10**, 1496.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 492.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges, **10**, 1005.

zur Darstellung des Styrolenalkohols ausgeführt worden sind. Dieselben bieten ein um so grösseres Interesse, weil diesen Alkohol schon früher Cannizzaro[1]) darzustellen versucht hat, ohne jedoch auf die von Wurtz beim Glykol angewandte Art des Verfahrens seinen Zweck erreichen zu können. Zincke und Wachendorff erhielten den Körper vermittelst seiner Aether in mannigfacher Weise: durch Wechselwirkung zwischen Kaliumacetat oder essigsaurem Silber und dem Bromide mit Alkohol oder Eisessig als Lösungsmittel, ebenso durch die Einwirkung von Kaliumcarbonat in Wasser gelöst auf Styrolbromid. Sie gewannen so einen neuen Alkohol, von ihnen als Phenylglykol bezeichnet, einen krystallisirbaren bei 67° schmelzenden Körper.

Um diese Untersuchungen in ihrem ganzen Umfange würdigen zu hönnen, müssen wir hier etwas näher auf die neueren Ansichten betreffs der Constitution eines chemischen Moleküles und der Isomerieverhältnisse eingehen.

Während man lange Zeit den Begriff einer Constitutionsformel damit erschöpft zu haben meinte, dass sie einzig und allein rein chemischen Verhältnissen Rechnung trug, durch die Art der gegenseitigen Bindung etc. gleich hervortreten liess, welche Atome oder Atomgruppen bei chemischen Vorgängen mit besonderer Leichtigkeit ausgetauscht werden, welche unangegriffen bleiben, hat man neuerdings den Schritt gethan, an Stelle dieser rein symbolischen Gebilde solche einer mehr körperlichen Auffassung zu setzen. Es ist die Theorie van't Hoff's, entwickelt in seiner Schrift „La chimie dans l'espace", welche eine solche Erweiterung des Formelbegriffes hervorzurufen bestimmt war. Die Punkte, auf welche er sein Augenmerk richtete, waren vorzüglich diese: einmal die Art der Lagerung der Atome in ihren Verbindungen und dann der Einfluss, den eine bestimmte Bewegung der Atome im Molekül auf dessen Eigenschaften haben kann. Die gewonnenen Er-

[1]) Wurtz, Dictionn. de chim. Art. „Cinnamène".

gebnisse benutzt er zur Erläuterung zahlreicher Isomeriefälle, so namentlich derjenigen, die man bisher nur als physikalisch oder geometrisch isomer zu bezeichnen pflegte, eine Ausdrucksweise, die gewissen Unterschieden in der Krystallform chemisch gleich zusammengesetzter und gleich wirkender Körper entstammte, aber eine eigentliche Erklärung so wenig genannt werden konnte, als wenn man sich begnügt hätte, einen Dimorphismus der betreffenden Substanz zu constatiren. van't Hoff bleibt indess hierbei nicht stehen, er wendet sich auch zur Erklärung einer optischen Eigenschaft mancher organischen Körper, der Circularpolarisation. Indem er diese mit der Art der Zusammensetzung der betreffenden Substanz in Zusammenhang bringt, schafft er da eine Gesetzmässigkeit, wo die bisherige Theorie nur das Nebeneinandersein zweier ganz verschiedener Eigenschaften zu constatiren vermochte.

Sei es gestattet, hier in allgemeinen Umrissen das für uns Wesentliche von van't Hoff's Anschauungsweise vorzuführen. Der erste und Hauptschritt, den dieser Chemiker that, war, dass er den Begriff des chemischen Moleküls von der einschränkenden Art der Versinnlichung (graphischen Darstellung) in einer Ebne befreite, vielmehr zur wirklich körperlichen Auffassung, zur räumlichen Darstellung überging. Was die intramolekulare Bewegung betrifft, so macht er von vornherein darauf aufmerksam, dass seine Formeln, als statische, nicht jeden Moment der als periodisch gedachten Atombewegungen wiedergeben können, da so offenbar mit jeder noch so kleinen Verschiebung eine neue Isomerie entstehen würde, in Allem also unendlich viele — sondern nur einen einzigen herausgreifen, demnach das Minimum aller möglichen Isomeriefälle angeben.

Das vollkommen Neue der Betrachtungsweise liegt schon gleich darin, dass die 4 Affinitäten des C-Atoms als die 4 Höhenperpendikel eines regulären Tetraëders gedacht werden, in dessen Mittel- oder Schwerpunkt das C-Atom demnach liegt. Denkt man sich nun die 4 Ecken mit 4 verschiedenen 1-werthi-

gen Radicalen besetzt, so lassen sich 2 solcher Tetraëder construiren, von denen das eine das Spiegelbild des anderen darstellt, die also nicht zur Deckung gebracht werden können. Ein solches C-Atom bezeichnet van't Hoff als „asymmetrisch", welches Beiwort sich auf die Abwesenheit jeder Symmetriebne bezieht.

Es wird dann die Betrachtung ausgedehnt auf eine Combination von 2 dergestalt beschaffenen C-Atomen, und zwar mit 1facher Bindung. Es wird dieser Fall versinnlicht durch 2 mit einer Ecke sich berührende Tetraëder. Es sind dann 12 mögliche Fälle verschiedener Anordnung vorhanden, von denen indess als chemisch verschieden nur 4 Möglichkeiten der Isomerie übrig bleiben. Für 3 asymmetrische Atome ergeben sich 8, allgemein für n asymmetrische Atome 2^n Isomere. Ist die Formel eine symmetrische, d. h. sind je 3 Gruppen eines C-Atoms zwar unter sich verschieden, in ihrer Gesammtheit jedoch mit denen des zweiten übereinstimmend, so hat diese Einschränkung zur Folge, dass für 2 asymmetrische C-Atome nun nicht 4, sondern nur 3, allgemein für 2 . p asymmetrische Atome die Zahl der Isomeren $2^{p-1}(2^p + 1)$ wird.

Bei doppelter Bindung der beiden C-Atome, oder bei Gemeinsamkeit einer Kante der beiden Tetraëder können, falls die an einem asymmetrischen Atome liegenden Gruppen unter sich verschieden sind, 2 Isomere entstehen. Die Uebereinstimmung der Gesammtheit der Gruppen an einem Atome mit der der anderen bewirkt hier keine Verminderung in der Zahl der Isomeren. Ebensowenig ruft ein Dazwischenschieben einer geraden oder ungeraden Anzahl doppelt gebundener C-Atome hier eine grössere Zahl von Isomeren als 2 hervor.

Bei Annahme einer 3fachen Bindung kann keine Aenderung in der Lage der sättigenden Gruppen stattfinden, können demnach keine Isomerien statthaben.

Zur Erläuterung seiner Theorie führt nun van't Hoff verschiedene Fälle von Isomerie an, die durch die bisherige Theorie entweder keine, oder doch nur eine oft gezwungene

Erklärung gefunden haben. Dahin gehört z. B. die Aethylidenmilchsäure, welche in zwei Modificationen, der Gährungs- und der optisch activen Fleischmilchsäure vorkommt, die gleiches chemisches Verhalten zeigen. Sie enthält ein asymmetrisches C-Atom $CH_3 . C . H . (OH) . CO_2H$, kann also in zwei Modificationen existiren.

Zwei asymmetrische Atome sind in den von Ammann[1]) zuerst dargestellten Alkoholen Hydro- und Isohydrobenzoin enthalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH(OH) \\ | \\ C_6H_5 . CH(OH) \end{array}$$

Es sollten, da die Formel symmetrisch ist, 3 Isomere davon existiren, bis heute sind indess nur die beiden genannten bekannt. Jedenfalls ist diese Art der Auffassung bei einander so ähnlichen Körpern eine ungezwungenere, als etwa die folgende Art der Unterscheidung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . OH \\ | \\ C_6H_5 . CH\,OH \end{array} \qquad \text{u.} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 . C . H_2 \\ | \\ C_6H_5 . C(OH)_2 \end{array}$$

Was die Beziehungen zwischen Constitution und optischer Activität anlangt, so sei hier nur erwähnt, dass van't Hoff durch Vergleichung der bis jetzt bekannten circularpolarisirenden organischen Körper zu dem Schlusse gelangt: „Jede solche Kohlenstoffverbindung enthält mindestens ein asymmetrisches C-Atom". Dass es Verbindungen giebt, die solche Atome enthalten, ohne deshalb optisch activ zu sein, thut dem angeführten Satze hinsichtlich seiner Umkehrung Eintrag. Dagegen existirt bis jetzt keine optisch active Verbindung, die nicht mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthielte. Nach dem Gesagten ist leicht einzusehen, dass das Styrol $\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$ nicht optisch activ sein kann, wovon schon oben die Rede war.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, 67.

Kommen wir nun auf die erwähnte Arbeit Zincke's zurück. Dass von Stilben: $\begin{matrix} C_6H_5 . C . H \\ | \\ C_6H_5 . CH \end{matrix}$ zwei isomere Alkohole, das schon erwähnte Hydro- und Isohydrobenzoin sich ableiten lassen, musste die Hoffnung erwecken, auch bei dem ein asymmetrisches C-Atom enthaltenden Styrolen zu isomeren Alkoholen zu gelangen; die von Zincke und Wachendorff ausgeführten Versuche haben allerdings nur einen Alkohol wie schon erwähnt gegeben. Später haben Zincke und Breuer[1]) gelegentlich einer ausführlicheren Untersuchung über den Styrolen-Alkohol, bei dessen Darstellung eine kleine Menge eines höher schmelzenden Körpers bekommen, der nach der Art seiner Entstehung der zweite isomere Alkohol sein konnte.

War demnach bei der Anlagerung von Hydroxylgruppen an das Styrol kein Fall von Isomerie mit Sicherheit zu constatiren, so war doch damit die Möglichkeit, dass andere Atomcomplexe sich hierin williger zeigen könnten, nicht ausgeschlossen. Auf Veranlassung und mit umfassender Unterstützung von Hrn. Prof. Zincke habe ich zuerst das Verhalten des Cyankaliums gegen Styrolbromid geprüft in der Hoffnung, zu einem dem Aethylencyanide homologen Körper zu gelangen. Hier konnte die Anwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms 2 Isomere hervorrufen, aus denen durch Verseifung 2 isomere Phenylbernsteinsäuren: $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CO_2H \\ | \\ CH_2 . CO_2H \end{matrix}$ hätten entstehen müssen.

Der Versuch hat allerdings keinen dieser beiden Körper mit Sicherheit constatiren lassen.

Ferner ward die Einwirkung des Sulfocyankaliums auf das Styrolbromid untersucht. Auch hier mussten, der van't Hoff'schen Theorie zufolge, 2 Sulfocyanate entstehen, beide

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. II, 1400.

der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . SCN \\ | \\ CH_2SCN \end{matrix}$ entsprechend. Diese, im Folgenden beschriebene Reaction hat indessen nur ein Individuum dieser Zusammensetzung geliefert, dessen Derivate und Zersetzungen den Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung ausmachen. Es hat sich dabei gezeigt, dass, wie grosse Aehnlichkeit auch das Styrol mit dem Aethylen besitzt, es in diesem Sulfocyansäureäther mannigfach von ihm abweicht.

Mag es gestattet sein, an dieser Stelle das Wenige, was wir über die Classe der 2 atomigen Sulfocyanverbindungen wissen, aufzuführen.

Den ersten Körper dieser Art: $C_2H_4 . (SCN)_2$ stellten fast gleichzeitig Sonnenschein[1]) und Buff[2]) dar durch Einwirken von Aethylenbromid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung. Er lässt sich leicht durch Oxydation in die entsprechende Sulfosäure überführen. Im Wesentlichen diesem gleich verhält sich das auf analoge Weise von J. Lermontoff[3]) dargestellte Methylensulfocyanid $CH_2(SCN)_2$. Die entsprechende Benzylenverbindung darzustellen, hat Buff nach seiner Angabe nicht gelingen wollen.

Dies vorausgeschickt, wende ich mich nun zur Beschreibung der eigenen Versuche.

Das Ausgangsmaterial, Styrolbromid, wurde in der von Radziszewski angegebenen Weise dargestellt: in zum Sieden (135°) erhitztes Aethylbenzol wurde durch einen Trichter mit Hahn Brom eingetropft in der berechneten Menge und das resultirende feste Product mit Alkohol ausgewaschen. So erhält man fast vollkommen die berechnete Menge an Bromid.

[1]) Journ. f. pract. Chem. **65**, 257.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **96**, 302 u. **100**, 229.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1282.

Einwirkung von Cyankalium resp. Cyanquecksilber.

Der Versuch ward in folgender Weise angestellt:

Es wurden auf 1 Mol. Styrolbromid 2 Mol. Cyankalium in Alkohol als indifferentem Mittel einwirken gelassen. Beim Sieden des letzteren tritt ziemlich bald Abscheidung von KBr ein. Nach Vollendung der Reaction wurde, da das Augenmerk vor Allem auf das Erhalten der Säure gerichtet war, ohne das Cyanid abzuscheiden, sogleich zur alkoholischen Lösung Kali in Stücken gegeben und das Ganze einige Stunden aufs Neue im Sieden erhalten. Dabei konnte durch den Geruch wie durch das Bläuen rothen Lackmuspapiers deutlich Ammoniak beobachtet werden. Nach Beendigung der Ammonbildung wurde die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Abdunsten ein Rückstand von öliger Beschaffenheit blieb. Derselbe ging mit Wasser und Barythydrat erwärmt zum grössten Theil in Lösung. Nach dem Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure ward die Lösung behufs Entfärbung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und zur Trockne verdampft. Die Menge des erhaltenen Rückstandes war jedoch im Verhältniss zum aufgewandten Styrolbromid ausserordentlich gering. — Wurde das Cyankalium durch Cyanquecksilber ersetzt, so verlief die Reaction langsamer, aber im Uebrigen der vorigen gleich. Zum Theil scheinen die Cyanide reducirend zu wirken, da beim ersten Versuche schon auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Flüssigkeit eine geringe Menge Oel herausfiel, das dem Monobromid ähnlich schien. Jedenfalls verläuft die Reaction nur zum kleineren Theil in dem gewünschten Sinne und ward der Versuch daher aufgegeben.

Einwirkung von Schwefelcyankalium.

Es wurde ein Gemenge von Styrolbromid und Schwefelcyankalium (1 Mol. des ersten auf 2 des andern) in Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Ein starkes

Stossen, von abgeschiedenem Bromkalium herrührend, zeigt den Beginn der Einwirkung. Sobald der Niederschlag sich nicht weiter vermehrte, wurde abfiltrirt und das beim Erkalten sich ausscheidende Product durch Auspressen von einem gelblichen Oele befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wird so der neue Körper in Gestalt kleiner glänzender harter Nadeln vom Schmelzpunkte 101—102° erhalten, von gelblich weisser Farbe. In heissem Alkohole, absolut, wie mit etwa der Hälfte Wasser verdünnt, ist die Substanz leicht löslich, ebenso in Aether und Toluol, weniger in Petroläther. In Wasser löst sie sich beim Sieden in geringer Menge und krystallisirt daraus in langen feinen Nadeln. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist sie ziemlich flüchtig und besitzen diese dann den scharfen beissenden Geruch, der auch für die Methylen- und Aethylenverbindung characteristisch ist. Benzol vereinigt sich mit der neuen Substanz zu einer krystallisirten Verbindung, von der weiter unten die Rede sein wird.

Die mittelst Bleichromat ausgeführte Elementaranalyse ergab Folgendes:

I. 0,2255 grm Substanz lieferten:
0,451 „ CO_2 oder 54,50 % C
0,090 „ H_2O „ 4,4 % H

II. 0,2142 grm gaben
0,431 „ CO_2 oder 54,8 % C
0,087 „ H_2O „ 4,5 % H

Weiter gab die Schwefelbestimmung nach Carius:
0,185 grm gaben 0,424 grm $BaSO_4$ oder 31,6 % S,
welche Zahl nach dem Zusammenerhitzen des $BaSO_4$ mit Na_2CO_3, wie Carius es angiebt, und nach dem Wiederausfüllen auf 30,9 % S sich verminderte.

Die auf volumetrischem Wege ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab diese Daten:

angewandte Substanzmenge = 0,2284 grm
Volum d. erhaltenen N : v = 26,0 CC
Barometerstand : b = 748 mm

Tension des Sperrwassers : w = 15,357 mm
Temperatur : t = 18°

Daraus ergiebt sich das Gewicht des erhaltenen N zu 0,0295 grm oder 12,4 %.

Stellen wir beobachtete und berechnete Werthe zusammen, so findet sich

ber. auf $C_8H_8(S.CN)_2$:		gef.:
54,54 % C	—	54,5 ; 54,8
3,63 % H	—	4,4 ; 4,5
12,7 % N	—	12,4
29,1 % S	—	30,9

Wie man sieht, ist der Gehalt an H um fast 0,8 % zu hoch gefunden; es muss dies, da die Verbrennungsröhren vor dem Einfüllen der nicht im Geringsten hygroscopischen Substanz soweit wie thunlich erwärmt worden, in der Absorbtion von etwas schwefeliger Säure im erhaltenen Wasser begründet sein. Darauf deuten auch die Zahlen für den Kohlenstoff.

Was den zu hoch gefundenen Gehalt an Schwefel betrifft, so ist zu bemerken, dass die Fällung des $BaSO_4$ aus einer viel Alkalisalze enthaltenden Flüssigkeit (durch Zusatz von Natronlauge zu der auf ein Minimum eingeengten salpetersauren Lösung der H_2SO_4 entstanden) stattgefunden hatte, ein Fall, für den nach Fresenius leicht 1 % und darüber an Alkalisalz dem $BaSO_4$ anhaftet und kaum völlig sich entfernen lässt.

Benzolverbindung.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass das Styrolsulfocyanat die Fähigkeit besitzt, sich mit Benzol zu einer krystallisirten Verbindung zu vereinigen. Beim Umkrystallisiren des Sulfocyanates trat, sobald als lösendes Mittel mit Benzol versetzter Petroläther verwandt wurde, neben dem bei 101—102° schmelzenden Körper ein ähnlich aussehender auf vom Schmelzpunkte 61—62°. Die nächste Vermuthung war, dass in dieser letzteren Substanz ein Isomeres der ersteren, vielleicht das von van't Hoff's Theorie geforderte zweite Sulfo-

cyanat oder auch ein Senföl vorliege. Es wurde in diesem Sinne versucht, den Körper durch längeres Einwirken von KCNS auf $C_8H_8Br_2$ bei gewöhnlicher Temperatur zu gewinnen, was naturgemäss erfolglos blieb.

Beim Zusammenbringen von Styrolsulfocyanat und Benzol tritt ziemlich schnell eine scheinbare Vermehrung der Masse, ein Wachsen ein, durch die Aufnahme des Benzols veranlasst. Das erhaltene Product krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 62°. Dass die chemische Bindung zwischen seinen beiden Componenten immerhin nur eine lose ist, beweist seine schon bei mittlerer Temperatur vor sich gehende Dissociation. Es genügt, den Körper einige Zeit an der Luft liegen zu lassen, um ihm seinen Benzolgehalt zu nehmen, ein Umstand, der die Erlangung gut stimmender Zahlen bei der Analyse sehr erschwert, da sich nicht angeben lässt, wie viel Benzol dem zwischen Fliesspapier ausgepressten Product noch mechanisch anhaftet, während einige Zeit nachher schon ein Verlust an Benzol stattgefunden hat. Es ward die stark ausgepresste Substanz in einem U-förmig gebogenen Röhrchen gewogen und ihr Verlust nach dem Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes bei 100° bestimmt. Es verloren 0,2634 grm 0,078 grm Benzol, d. h. 29,6 %. Hieran kommt, als die wahrscheinlichste Formel am nächsten

$$C_8H_8(SCN)_2 + C_6H_6$$

die 25,9 % C_6H_6 verlangt.

Die Zahl solcher das Benzol als ein Analogon des Krystall-Wassers enthaltenden Verbindungen ist keine grosse. Seit länger bekannt ist die der Pikrinsäure; in neuerer Zeit ist für das Triphenylmethan und das Nitrosodimethylanilin[1]) eine ähnliche beschrieben worden.

Ich lasse nun die Einwirkung einiger Körper auf den Sulfocyansäureäther folgen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12. 1824.

Einwirkung von Alkohol.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass bei der Bildung des Körpers eine Umlagerung in den eingetretenen Gruppen stattgefunden, — in der Art wie bei der Wechselwirkung zwischen Allyljodid und Sulfocyankalium —, also vielleicht ein 2-atomiges Senföl vorliegen konnte, so wurde die Wirkung des Alkohols unter Druck auf den Aether versucht. War der Verlauf der bei den Senfölen durchgängig beobachtete, so konnte hier ein interessantes Urethanderivat entstehen. Es wurden 2 grm der Substanz mit ca. 20 CC. absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Beim Oeffnen waren keine gasigen Zersetzungsproducte nachzuweisen, dagegen hatten sich zahlreiche Blättchen ausgeschieden, die den Schmelzpunkt 102° aufwiesen und in ihren underen Eigenschaften ebenfalls mit dem Ausgangskörper übereinstimmten. Bei einem Versuche in grösserem Massstabe angestellt, bei dem die Temperatur bis 180° gesteigert wurde, konnte auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Flüssigkeit ein dunkles Oel von eigenthümlichem Geruche abgeschieden werden, das unter Wasser nach längerem Stehen erstarrte. In Natronlauge löste es sich spurenweise und gab dann beim Erwärmen Ammoniak aus, das beim Versetzen mit Salzsäure einem Mercaptan ähnlich riechenden Körper Platz machte. Mit wenig Benzol behandelt gab des Oel eine sehr geringe Menge eines bei 130° schmelzenden weissen Pulvers. Da die wässrige Lösung sauer reagirte und mit Eisenchlorid eine rothe Färbung erzeugte, so ist wohl anzunehmen, dass Alkohol das Sulfocyanid zum Theil unter Bildung freier Sulfocyansäure zersetzt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Grössere Aussicht zur Entscheidung der Frage, welcher von beiden Thiocyansäuren der Körper angehöre, bot die Reaction gegen Ammoniak. Es wurden einige Röhren mit je 3 grm Substanz und 20 CC alkoholischem Ammoniak be-

schickt, längere Zeit ein Theil auf 100°, der andere auf 120° erhitzt. Beim Oeffen zeigte sich kein Druck. In der gelb gewordenen, nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit hatten sich eine Anzahl kleiner glänzender Blättchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 150—151° zeigten. Eine qualitative Prüfung wies keinen Stickstoff, dagegen deutlich Schwefel nach. Die Ausbeute ist übrigens eine sehr geringe. In reiner Form bildet der neue Schwefelkörper ein lockeres sehr leichtes weissgelbes Pulver, das in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich ist. Die alkoholische Mutterlauge liess, mit Wasser versetzt, noch einen kleinen Theil der Substanz herausfallen, zum grössten Theile bildete sich eine amorphe klebrige Substanz, die ebenso wie die davon abfiltrirte wässrige Lösung einen entschiedenen Bittermandelölgeruch besass. Beim Eindampfen hinterliess dieselbe einen bedeutenden Rückstand, der sich als Sulfocyanammon auswies. Ein Versuch, den flüchtigen riechenden Körper durch Destillation mit Wasserdämpfen zu gewinnen, blieb erfolglos.

Die Analyse des Sulfides gab:

0,2025 grm lieferten

0,592 grm CO_2 = 79,7 % C

0,1107 „ H_2O = 6,56 % H

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,1467 grm gaben 0,1592 grm $BaSO_4$ = 14,7 % S.

Die hieraus abgeleitete Formel ist:

$C_{16}H_{16}S$

ber.	gef.
80,0 % C	79,7
6,6 % H	6,56
13,4 % S	14,7

Die Versuche waren jetzt vorzugsweise darauf gerichtet, den Körper in etwas grösserer Menge darzustellen. Es wurde vor Allem der Einfluss der Temperatur auf den Gang der Reaction beobachtet, wobei sich fand, dass die Zersetzung

schon bei mittlerer Temperatur beginnt, was sich durch das Verschwinden des stechenden Geruches der Flüssigkeit und deren Gelbwerden auch äusserlich kundgiebt. Bei 100° tritt ziemlich schnell die Umwandlung ein, höhere Temperaturen bewirken wieder vermehrte Harzbildung, die sich, wie es scheint, nicht vermeiden lässt. Doch lieferten alle Versuche bei Weitem nicht genügend Material, um nähere Characterisirungen des Sulfides zu ermöglichen.

Wässriges Ammoniak bewirkt dieselbe Zersetzung, auch hier entsteht Sulfocyanammon, die Ausbeute an Sulfid ist aber eine noch weniger gute durch bedeutende Harzbildung.

Einwirkung von Kaliumsulfid.

Da der Stickstoff des Ammoniaks nicht unmittelbar an der Reaction Theil zu nehmen schien, so versuchte ich, das Sulfid durch K_2S zu erhalten.

Etwa 4 grm Sulfocyanat wurden mit 15—20 CC. einer Schwefelkaliumlösung einen Tag lang auf 100° erhitzt im zugeschmolzenen Rohre. Auch hier krystallisirten weisse Blättchen, scheinbar in bedeutender Menge aus, die, umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 151° zeigten und auch ihrem ganzen Habitus nach mit den aus Ammoniak erhaltenen übereinstimmten. Auch zeigte die Mutterlauge sich gelb gefärbt und wies Harzbildung auf. In der Lauge war neben vielem Schwefelkalium Rhodankalium nachweisbar. Die Menge des erhaltenen Sulfides ist übrigens auch bei diesem Verfahren sehr gering, es resultirten noch nicht ganz 9 Centigramm aus 3,9—4 grm Sulfocyanid. Die Reactionen mit Ammoniak wie Kaliumsulfid führen demnach zu demselben Ergebniss.

Was die Bildung des Sulfides angeht, so ist dafür wohl diese Art der Umsetzung die wahrscheinliche:

$$2C_8H_8(S.CN)_2 + 4K_2S = C_{16}H_{16}S + 4KSCN + S$$

Der ausgeschiedene Schwefel löst sich dann, unter Bildung von Polysulfiden K_2S_3, K_2S_5 etc. im überschüssigen Kaliumsulfide auf.

Das Ammoniak wirkt hiernach zunächst nur als Alkali, indem es einen Theil des Sulfocyansäurekörpers entschwefelt und Ammoniumsulfid und Hydrosulfid bildet, die in analoger Weise das Distyrolensulfid unter Bildung von Ammoniumpolysulfiden und Rhodanammonium entstehen lassen:

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,C_8H_8(SCN)_2 + 4\,NH_4 . SH = C_{16}H_{16}S + 4\,NH_4 . SCN \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2\,H_2S + S \\ H_2S + S + 2\,NH_3 = (NH_4)_2S_2 \end{array}\right.$$

Seltsam muss es erscheinen, dass der Schwefel, da er doch stets 2 durch Wegnahme beider Sulfocyangruppen des $C_8H_8(SCN)_2$ frei gewordene Affinitäten antrifft, nicht unmittelbar diese bindet und ein Sulfid C_8H_8S[1]) erzeugt.

Was die Constitution des Distyrolensulfids anlangt, so hat man offenbar die Wahl zwischen den Formeln:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . CH . CH_2 & & C_6H_5CH . CH_2 \\ | & >S \text{ und} & >S \quad | \\ C_6H_5\ CH . CH_2 & & C_6H_5CH . CH_2 \end{array}$$

Dass nur einer der beiden Isomeren sich gebildet hat, dafür spricht der vollkommen constante Schmelzpunkt; welches indess, dürfte schwer zu entscheiden sein, da mir einigermaassen sichere Anhaltspunkte kaum vorhanden scheinen.

Einwirkung von Salzsäure.

Zu einem vorläufigen Versuche wurden 2 grm Sulfocyanat mit concentrirter Salzsäure auf 100—110° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Schwefelwasserstoff, aus der Flüssigkeit konnte mit Wasser ein gelblicher, schmieriger Rückstand erhalten werden, wogegen das Filtrat durch Abdampfen eine weisse Substanz hinterliess, die, mit Natronlauge erwärmt, eine milchige Trübung, mit Platinchlorid einen gelbbraunen Niederschlag erzeugte, also vermuthen liess, dass hier das salzsaure Salz einer organischen Base vorliege.

Somit wurde der Versuch mit einer grösseren Menge aus-

---

1) $\left.\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 \end{array}\right\} S$

geführt: 25 grm auf 5 Röhren vertheilt mit überschüssiger Salzsäure auf 115—120° erhitzt. Hier trat Schwefelwasserstoff in grossen Mengen auf. In der gelb gefärbten Flüssigkeit hatten sich weisse Blättchen abgelagert, untermischt mit Tropfen eines dicken rothen Oeles. Der Inhalt sämmtlicher Röhren wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen, wodurch das Oel fast vollkommen sich auflöste. Die wässrige Lösung ward durch Eindampfen concentrirt, mit Thierkohle zur Entfärbung behandelt und eingedampft. Es hinterblieb ein weisser krystallinischer Rückstand, von dem Aether nur einen sehr kleinen Theil löste, der beim Verdampfen in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte 60–61° sich ausschied. Der grössere, in Wasser leicht lösliche Theil gab, mit Natronlauge behandelt, keine Spur einer Trübung, es war somit sehr unwahrscheinlich, dass hier eine organische Basis vorlag. Mit Platinchlorid hingegen fiel ein gelber Niederschlag aus, dessen Analyse ergab:

I. 0,233 grm gaben 0,0941 Pt = 42,2 %
II. 0,2366 „ „ 0,1004 Pt = 42,3 %

Ammoniumplatinchlorid verlangt 44,2 %. Die Abweichung ist in I. und II. dieselbe; der Grund musste also in einer dem Körper noch anhaftenden Beimengung liegen, da im Uebrigen die Substanz alle Eigenschaften des Salmiaks zeigte; ihre Menge betrug 5 grm. Mit Alkohol konnte noch eine geringe Menge Substanz ausgezogen werden, die, mit viel Wasser in Lösung gebracht, mit Natronlauge versetzt, eine weisse Fällung gab. Zugleich zeigte sich ein öliger Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit, der, mit Aether von derselben getrennt, nach dessen Verdunsten allmälig krystallinisch ward und den Schmelzpunkt 62—63° zeigte, also mit dem bei 61° Schmelzenden identisch sein muss.

Der Niederschlag, vor der Behandlung mit Aether abfiltrirt, konnte in verdünnter Salzsäure gelöst werden und gab, auf ein kleines Volumen eingedampft, nach längerem Stehen einige kleine, scheinbar quadratisch ausgebildete Krystalle, die

wohl als das Salz einer neuen Base anzusprechen sind. Eine Analyse und nähere Untersuchung hinderte die sehr geringe, nur auf einige Milligramme sich belaufende Menge derselben.

Versuche zur Darstellung der Sulfosäure.

Die Aehnlichkeit des Styrolsulfocyankörpers mit der von Buff dargestellten Substanz musste es als wahrscheinlich erscheinen lassen, durch Oxydation eine Säure:

$$C_6H_5 . CHSO_3H$$
$$|$$
$$CH_2SO_3H$$

zu erhalten, die eine Anzahl interessanter Derivate zu liefern versprach. Leider haben die Thatsachen den Voraussetzungen nicht entsprochen und kann ich sonach nur die Beschreibung des angewandten Verfahrens angeben.

1. Oxydation mit Salpetersäure.

Das Sulfocyanat wurde mit Säure vom spec. Gew. 1,3 so lange im Wasserbade erwärmt, bis keine weitere Bildung rother Dämpfe mehr eintrat. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einer festen Masse, die, umkrystallisirt, durch ihre Fähigkeit in kleinen Blättchen zu sublimiren, und ihren Schmelzpunkt 117°—118° als Benzoësäure erkannt wurde. Die salpetersaure Flüssigkeit wurde mit Wasser und Bariumcarbonat behandelt, der Ueberschuss an Baryt mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat eingedampft und mit Alkohol extrahirt. Derselbe hinterliess eine gelbliche Masse, die, auf Platinblech erhitzt, sich schwärzte und mit leuchtender stark russender Flamme brannte.

Sonach musste wenigstens das Bariumsalz einer organischen Säure vorliegen. Die Substanz ward also in Wasser gelöst mit Salzsäure versetzt, die weisse flockige Massen ausschied, die sich in Aether lösten. Zwischen Uhrgläsern sublimirt, lieferten sie kleine weisse Krystalle (Blättchen) vom Schmelzpunkte 107°—108°, die also wohl unreine Benzoësäure waren.

Die Reaction war also wesentlich in diesem Sinne verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH\,.\,SCN \\ \quad\quad | \qquad\qquad + 15O + H_2O = \\ CH_2\,.\,SCN \end{array}$$

$$C_6H_5\,.\,CO_2H + 3\,CO_2 + 2\,H_2SO_4 + N_2.$$

2. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

2 grm Sulfocyanäther wurden in kochendem Wasser suspendirt, und nach und nach eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kalium zugegeben, bis dauernde schwache Rothfärbung eintrat. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess eingedampft eine weissliche Masse, deren Lösung mit Salzsäure gefällt, einen weissen sublimirbaren bei 119° schmelzenden Niederschlag gab, der ebenfalls nur Benzoësäure war.

3. Styrolbromid + sehwefligs. Kalium.

Diese von Strecker angegebene Methode gab überhaupt keine Zersetzungsproducte, vielmehr erhielt ich die ganze aufgewandte Menge Styrolbromid aus der wässerigen Lösung des schwefligsauren Kaliums auch nach langem Erhitzen unverändert zurück.

Ein Versuch mit Eisenchlorid als Oxydationsmittel des $C_8H_8(SCN)_2$ blieb ebenso erfolglos.

Nitrostyrolensulfocyanat.

Gelegentlich der Schwefelbestimmung im Sulfocyanid nach Carius' Methode war das Auftreten glänzender blättriger Krystalle bemerkt worden, die sich bei der Untersuchung als eine Säure zeigten, da sie in Alkalien mit Leichtigkeit sich lösten und durch Mineralsäuren daraus gefällt wurden. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 233° und bildete sich stets, wenn der Sulfocyankörper mit rother rauchender Säure unter Druck erhitzt wurde. Zur näheren Charakterisirung stellte ich das Bariumsalz dar, dass in Gestalt gelber Täfel-

chen auftrat, deren Analyse folgendes ergab: 0,2638 grm des durch längeres Erhitzen auf 105—110° von seinem Krystallwasser befreiten Salzes lieferten:

0,128 grm $BaSO_4$ = 28,5 % Ba,

die Formel des nitrobenzoësauren Bariums $[C_6H_4(NO_2)CO_2]_2$. Ba fordert 29,2 % Ba.

Zur weiteren Controle wurde der Methyläther dargestellt, der nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 96° schmolz. Der Methyläther der Paranitrobenzoësäure hat den Schmelzpunkt 97°. Ausserdem gab das Silbersalz im Röhrchen erhitzt, deutlich den Geruch des Nitrobenzols aus.

War somit das Entstehen der Paranitrobenzoësäure als eines Endproductes nachgewiesen, so musste nothwendig in einem bestimmten Stadium der Zersetzung ein nitrirtes Styrolenrhodanid entstanden sein. Dasselbe darzustellen wurde in rauchende rothe Säure das Sulfocyanat allmählich unter Abkühlung eingetragen, wobei es sich rasch und ruhig auflöste, und die Lösung in kaltes Wasser ausgegossen. Es fallen weisse Flocken aus, die, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bei 111°—112° schmelzen. Ein anderer Versuch wurde mit zur Hälfte ihres Volumens mit concentrirter Schwefelsäure vermischter Säure angestellt. Das auf diesem Wege dargestellte Product erwies sich als mit dem vorigen völlig identisch.

Der Nitrokörper krystallisirt in feinen weissen Nädelchen, die meist rosettenförmig angeordnet erscheinen. Den stark reizenden Geruch der Muttersubstanz hat er ganz verloren.

Die Elementaranalyse ergab:

0,341 grm lieferten
0,5682 „ CO_2 od. 45,43 % C
0,0934 „ H_2O „ 3,04 % H.

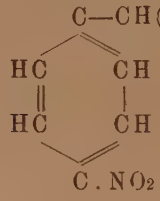
Die volumetrisch ausgeführte Bestimmung des Stickstoffs mit 0,2169 grm gab zur Berechnung:

v = 30,2 C . C
b = 744,5 mm w = 14,79 mm
t = 17,4°.

Daraus bestimmt sich das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs zu 0,03424 grm d. h. = 15,67 % N

ber. auf $C_8H_7 . NO_2 . (SCN)_2$	gef.
45,38 % C	45,43
2,64 % H	3,04
15,09 % N	15,67

Der neue Körper ist also ein Mononitroproduct und enthält nach dem oben Gesagten die Nitrogruppe in der Parastellung, seine aufgelöste Formel ist sonach:



Eine Benzolverbindung wie bei dem unsubstituirten Product habe ich nicht beobachten können.

Leider ist es nicht gelungen, diesen Körper zu reduciren. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, verschwindet die Substanz allerdings allmählich, doch wurden nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates nur ein zumeist aus Salmiak bestehender Rückstand beobachtet, untermischt mit einer Spur organischer Substanz. Ebensowenig führten Reductionsversuche mit Schwefelwasserstoff das gehoffte Ergebniss herbei.

Erwähnen will ich noch, dass ich auch das Nitroproduct der Einwirkung von Schwefelkalium unterwarf, wodurch ich zu einem Körper $[C_6H_4(NO_2) . CH . CH_2]_2S$ zu gelangen hoffte. Indess schlug auch dieser Versuch fehl. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr rasch beim gelinden Erwärmen völlige Zersetzung ein, unter Bildung amorpher Massen, denen kein charakterisirter Körper entzogen werden konnte. Dabei war stets deutlich der Geruch des Nitrobenzols wahrzunehmen.

Den Wasserstoff in anderer Weise zu substituiren, istn icht gelungen. Eine mit Brom versetzte Lösung des Sulfocyanäthers in Aether, ebenso in Schwefelkohlenstoff liessen nur unverändertes Product auskrystallisiren. Dagegen scheint Brom in Dampfform einzuwirken: unter einer Glocke mit dem reinen Körper mehrere Stunden zusammengestellt, verwandelt es ihn in eine gelbe zähe Masse, die sich bromhaltig zeigte, aber nicht durch Umkrystallisiren zu reinigen war.

Das Chlor versuchte ich durch Phosphorpentachlorid einzuführen, indem ich beide Körper im zusammengeschmolzenen Rohre auf 100--110° erhitzte, doch habe ich nur Zersetzungsproducte bekommen.

Nascirender Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) bewirkt in einer alkoholischen Lösung des Sulfocyanides starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff, daneben bildet sich Kohlensäure.

Während also bei den 1atomigen Aethern der wahren Thiocyansäure die Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in diesem Sinne verläuft:

$$CN.SR + H_2 = CNH + RSH$$

wo R eine 1werthige Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, scheint hier, wenn überhaupt in irgend einem Stadium der Reaction ein Mercaptan gebildet wird, dasselbe sofort wieder zersetzt zu werden. Die durch Destillation der alkoholischen Flüssigkeit erhaltenen wenigen Tropfen eines öligen Körpers zeigten auch nicht im geringsten die einem Mercaptan eigenthümlichen Reactionen. Ebensowenig waren sie ein Amin, was bei dieser Reaction hätte entstehen müssen, wäre der Sulfocyansäurekörper ein Aether der Isothiocyansäure gewesen.

Anhang.

Im Folgenden gebe ich noch einige Versuche mit dem Styrolbromid, die allerdings nicht im gewünschten Sinne verlaufen sind, und die ich daher nur zur Vervollständigung hier anreihe.

1. Einwirkung von K_2S.

Schwefelkalium K_2S wirkt unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein, es bildete sich Bromkalium, dem eine organische Substanz beigemengt war, die mit Benzol ausgezogen, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die ursprüngliche alkoholische Flüssigkeit gab mit alkoholischem Bleiacetat einen röthlichen Niederschlag, aus dem, mit Hinterlassung einer geringen Menge organischer Substanz, durch Salpetersäure Blei gezogen werden konnte.

2. Einwirkung von Kaliumxanthogeniat.

H Welde hat[1]) aus Aethylenbromid einen krystallisirten Aether $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} S.CS.OC_2H_5 \\ S.CS.OC_2H_5 \end{matrix} \right.$ erhalten; es war immerhin möglich, dass ein analoges Product beim Styrol existiren würde. Die beiden Körper $\left(C_8H_8Br_2 \text{ u. } CS < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix} \right)$ wurden im berechneten Verhältniss in einer ätherischen Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Es resultirte nach dem Verdunsten des Aethers eine dicke, gelbbraune Flüssigkeit von bedeutendem Schwefelgehalte, die weder in niederer Temperatur, noch durch Reiben mit einem Glasstabe zum Festwerden gebracht werden konnte, wie man im Hinblick auf den Aethylenkörper vermuthen musste. Eine Reinigung der Substanz durch Destillation scheiterte an der Zersetzung in der Siedetemperatur, die unter theilweiser Verkohlung ziemlich rasch eintrat, ohne dass eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte sich hätte aussondern lassen.

Dasselbe gelbliche Oel erhielt ich durch Kochen von in Alkohol gelöstem Styrolbromid mit xanthogensaurem Kalium am Rückflusskühler unter Abscheidung von Bromkalium. Ein einziges Mal bekam ich auf diese letztere Weise ein Oel, das beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak eine Umwand-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1047.

lung erfuhr, indem beim Erkalten sich kleine gelbe glasglänzende Krystalle ausschieden, die sich schwefligsäurehaltig erwiesen. Dass diese wenigstens nicht Xanthogenamid waren, bewies der Schmelzpunkt 87° (Xanthogenamid schmilzt bei 36°). Möglicherweise hat hier das, auf directem Wege nicht darstellbare Mercaptan des Styrolens $C_8H_8(SH)_2$ vorgelegen, die erhaltene Menge war leider zur Analyse zu gering.

In grösserem Maassstabe, ganz auf dieselbe Weise, in Alkohol als Lösungsmittel, erhielt ich zwar unter Abscheidung von Bromkalium anscheinend dasselbe Oel, doch hat mir die Behandlung mit Ammoniak die erwähnten Krystalle nicht mehr liefern wollen.

3. Styrolbromid und Anilin.

Beim Erwärmen findet ziemlich lebhafte Einwirkung statt und setzen sich nach dem Erkalten der Mischung gut ausgebildete durchsichtige prismatische Krystalle an den Wandungen des Kolbens ab, die als bromwasserstoffsaures Anilin erkannt wurden. Sie machten die Hauptmasse des Endproductes aus, das Uebrige bestand aus einem braunen Harze, dem sich keine krystallisirende Substanz entziehen liess. Das Styrolbromid scheint zumeist als Bromwasserstoff bildendes Mittel zu wirken, doch ist es immerhin möglich, dass bei Anwendung sehr grosser Quantitäten von Styrolbromid sich Analoga der Hofmann'schen Aethylenbasen werden erhalten lassen.

Darf ich hier noch einmal auf die Eigenschaften des Styrolsulfocyanats zurückkommen, so glaube ich Folgendes bestimmt aussprechen zu dürfen:

Die für den Sulfocyanäther des Styrols wahrscheinlichste Constitution ist:

$$C_6H_5 . CH\,SCN$$
$$|$$
$$CH_2\,SCN$$

es existirt davon nur eine Modification.

Schwefelalkalien gegenüber verhält es sich wie die einatomigen Sulfocyanäther, indem stets zwei seiner Moleküle ihre Rhodangruppen an das Alkalimetall unter Erzeugung des Sulfides verlieren.

Auf die beim Methylen- und Aethylenäther zum Ziele führende Art und Weise lässt sich hier keine Disulfonsäure erhalten, vielmehr tritt tiefergehende Oxydation unter Zerstörung des Styrolmoleküles ein.

Die vorliegende Arbeit wurde im chem. Institut der Universität Marburg in den Semestern 77/78 und 78 ausgeführt und hat dann im Berliner Universitäts-Laboratorium mehrere Erweiterungen und Zusätze erhalten.

Für die mir dabei zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich Hrn. Prof. Zincke, sowie Hrn. Geh. Rath Prof. Hofmann hiermit meinen Dank aus.

Buchdruckerei von Gustav Lange (Paul Lange) in Berlin, Friedrichstrasse 103.